

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-185459

(43) Date of publication of application : 06.07.2001

(51) Int.CI.

H01G 9/038
H01G 9/00
H01G 9/058
H01M 10/40

(21) Application number : 2000-112474

(71) Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
HONDA MOTOR CO LTD

(22) Date of filing : 13.04.2000

(72) Inventor : SATO KENJI
NOGUCHI MINORU
KOBAYASHI HIROTO
MATSUMOTO YASUHIRO
HIGONO TAKASHI
KOYAMA SHIGEKI
UE MAKOTO
CHOKAI AKIKO
OURA YASUSHI

(30) Priority

Priority number : 11293347 Priority date : 15.10.1999 Priority country : JP

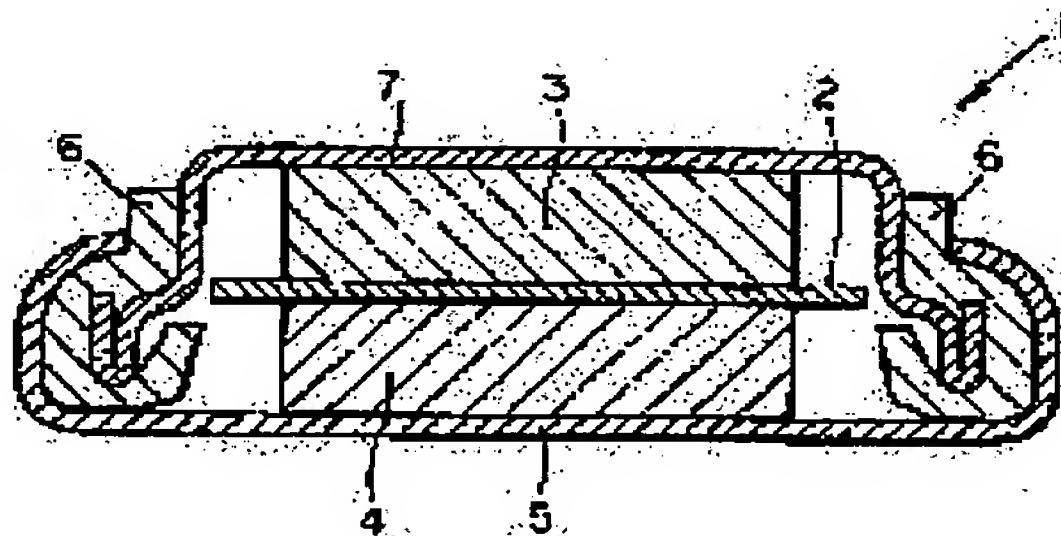
(54) ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical capacitor, which has a low internal resistance, a large electrostatic capacity and a high energy density.

SOLUTION: Electrode elements consisting of an anode 3 and a cathode 4, which are facing each other via a separator 2, and a nonaqueous electrolytic solution impregnated in the electrode elements are provided. The nonaqueous electrolytic solution dissolves an electrolytic salt $Q+A^-$ which includes a positive ion Q^+ whose van der Waals volume is within the range of 0.10 to 0.125 nm³ in the nonaqueous solvent of the solution. The cathode 4 is a polarizable electrode made of an activated carbon whose most frequent value of micropore diameter is 1.5 nm or less. The positive ion Q^+ is represented by $(CH_3)_3(C_2H_5)X^+$ ($X=N, P$ or As) or $(CH_3)_4X^+$ ($X=N, P$ or Sb). The negative ion A^- is a fluorine complex ion represented by MF_{n-} ($M=B$, $n=4$, or $M=P, As$ or Sb , $n=6$). The nonaqueous electrolytic solution is obtained by dissolving.

FIG. 1



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-185459

(P2001-185459A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51)Int.Cl.
H 01 G 9/038
9/00
9/058
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 G 9/00
H 01 M 10/40
H 01 G 9/00

テーマコード*(参考)
5 H 02 9
A
3 0 1 D
3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願2000-112474(P2000-112474)
(22)出願日 平成12年4月13日(2000.4.13)
(31)優先権主張番号 特願平11-293347
(32)優先日 平成11年10月15日(1999.10.15)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(71)出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号
(72)発明者 佐藤 健児
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(74)代理人 100077805
弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)

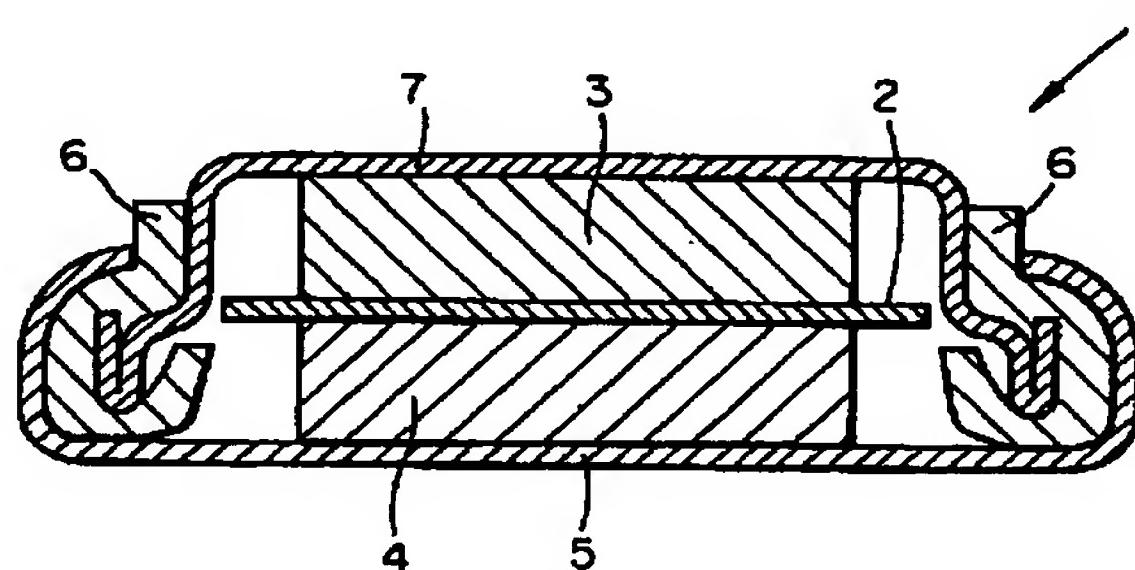
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学キャパシタ

(57)【要約】

【課題】 内部抵抗が低く、静電容量の大きな、エネルギー密度の高い電気化学キャパシタを提供する。
【解決手段】 セパレータ2を介して対向配置された正極3及び負極4からなる電極素子と電極素子に含浸された非水系電解液とを備える。非水系電解液は、非水溶媒中にファンデルワールス体積が0.10~0.125 nm³の範囲にある陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻を溶解する。負極4は細孔径の最頻値が1.5 nm以下の活性炭を用いる分極性電極である。陽イオンQ⁺は、(CH₃)_n(C₂H₅)_nX⁺(X=N, P, As)または(C₂H₅)_nX⁺(X=P, As, Sb)で表される。陰イオンA⁻は、MF_n⁻(M=B, n=4、またはM=P, As, Sb, n=6)で表されるフッ素錯イオンである。非水系電解液はプロピレンカーボネートに電解質塩Q⁺A⁻として(CH₃)_n(C₂H₅)_nNBF₄を0.5~2.0モル/リットルの範囲の濃度で溶解する。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】セバレータを介して対向配置された正極及び負極からなる電極素子と、該電極素子に含浸せしめられた非水系電解液とを備える電気化学キャパシタにおいて、該非水系電解液は、非水溶媒中にファンデルワールス体積が0.10~0.125nm³の範囲にある陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻を溶解してなり、該負極は細孔径の最頻値が1.5nm以下の活性炭を用いて構成される分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項2】前記陽イオンQ⁺は、(CH₃)_n(C₂H₅)X⁺(X=N, P, As)または(CH₃)_nX⁺(X=P, As, Sb)で表される有機オニウムイオンであることを特徴とする請求項1記載の電気化学キャパシタ。

【請求項3】前記陰イオンA⁻は、MF_n⁻(M=B, n=4、またはM=P, As, Sb, n=6)で表されるフッ素錯イオンであることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかの項記載の電気化学キャパシタ。

【請求項4】前記電解質塩Q⁺A⁻は、(CH₃)_n(C₂H₅)NBF₄であることを特徴とする請求項3記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】前記非水溶媒は、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかの項記載の電気化学キャパシタ。

【請求項6】前記非水系電解液は、プロピレンカーボネートに、前記電解質塩Q⁺A⁻として(CH₃)_n(C₂H₅)NBF₄を0.5~2.0モル/リットルの範囲の濃度で溶解してなることを特徴とする請求項5記載の電気化学キャパシタ。

【請求項7】前記正極は、活性炭を用いて構成される分極性電極であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかの項記載の電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気化学キャパシタは、電子伝導体となる電極と、イオン伝導体となる電解質との界面にエネルギーを貯蔵するデバイスであり、電気二重層キャパシタと、シュードキャパシタ(レドックスキャパシタ)とがある。

【0003】前記電気二重層キャパシタは、セバレータを介して対向配置した正極及び負極からなる電極素子において、正極及び負極の両方を活性炭繊維、活性炭粒子の成形体、活性炭粒子の塗布膜等を用いて構成される分極性電極とし、該電極素子に電解質を含ませたものである。前記構成の電気二重層キャパシタでは、前記分極性電極と前記電解質との界面に生成する電気二重層に電荷が蓄えられる。

【0004】前記シュードキャパシタは、セバレータを介して対向配置した正極及び負極からなる電極素子において、正極または負極の一方を前記分極性電極とし、他方を金属酸化物または導電性高分子等を用いて構成される非分極性電極とし、該電極素子に電解質を含ませたものである。前記非分極性電極は、前記電極と前記電解質との界面における電位差を変化させたときに電荷が移動するものであり、前記金属酸化物としては酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉛等が用いられ、前記導電性高分子としてはポリビロール、ポリチオフェン等が用いられる。前記構成のシュードキャパシタは、一方の電極で前記分極性電極と前記電解質との界面に生成する電気二重層に電荷が蓄えられる現象を利用すると共に、他方の電極で前記非分極性電極と前記電解質との界面近傍における酸化還元反応に伴う電荷移動による疑似容量を利用するものである(B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 138, 1539 (1991))。

【0005】前記電気化学キャパシタに用いられる電解質は、その性状から液体電解質(電解液)と固体電解質とに大別され、さらに前記電解液は使用される溶媒の種類から水系電解液と非水系電解液とに分けられる。前記水系電解液としては硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられ、前記非水系電解液としてはプロピレンカーボネート等の有機溶媒に四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等を溶解した電解質溶液が用いられる。また、前記固体電解質としては、ポリエチレンオキシド-アルカリ金属塩錯体、RbAg₄I₅等が用いられる(宇惠誠、電気化学、66, 904 (1998))。

【0006】前記電気化学キャパシタは、前記電解質のうち、非水系電解液を用いることにより耐電圧を高くでき、水系電解液を用いる場合よりエネルギー密度を高くすることができます。そこで、非水系電解液を用いる電気化学キャパシタは、小型薄型化の要求される電子機器のバックアップ電源や携帯機器の駆動電源等に利用される以外に、近年注目を集めている電気自動車、ハイブリッド車や電力貯蔵等のパワー用途に特に適している。

【0007】前記電気化学キャパシタにおいて、前記分極性電極と前記電解質との界面に生成する電気二重層に電荷が蓄えられる現象を利用する場合、前記電気二重層に蓄積されるエネルギーWは、一定電流Iで、電圧V_iからV_fまで放電させるととき、次式(1)で表される。

【0008】

【数1】

$$W = 1/2 \cdot C \cdot (V_i^2 - V_f^2) \\ = 1/2 \cdot C \cdot [(V_0 - IR)^2 - V_f^2] \quad \dots (1)$$

【0009】従って、前記電気二重層に電荷が蓄えられる現象を利用するキャパシタのエネルギー密度を向上させるためには、静電容量C(F)あるいは開回路電圧V

。(V)を大きくするか、内部抵抗R(Ω)を小さくする必要がある。静電容量Cは、分極性電極と電解質との有効接触表面積に比例して増加し、開回路電圧V_oは分極性電極と電解質との反応性によって決まる耐電圧によって決定される。また、内部抵抗Rは電極そのものの電気抵抗の他に、電極の細孔内をイオンが移動するための拡散抵抗や、電解質中をイオンが移動するための拡散抵抗が含まれ、電解質中をイオンが移動するための拡散抵抗は、電解質の電気伝導率に反比例する。そこで、前記電解質は、一般的に電気伝導率の高いことが望まれる。

【0010】前記電解質として、例えば、特開昭63-173312号公報には、非水系溶媒に電解質塩として非対称な四級アンモニウム塩を溶解してなる非水系電解液が開示されている。前記電解質は、正極及び負極に活性炭を用いて構成される分極性電極を使用した電気二重層キャバシタに使用されるものである。前記公報の記載によれば、前記電解質塩を用いる電解液を用いることにより、内部抵抗が低く、高温条件下での容量劣化率が低い長期信頼性に優れた電気二重層キャバシタが得られるとしている。

【0011】しかしながら、近年、電気化学キャバシタに対する要求性能は厳しくなる一方であり、より内部抵抗が低く、静電容量の大きな、エネルギー密度の高い電気化学キャバシタの開発が望まれる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑み、エネルギー密度の高い電気化学キャバシタを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明の電気化学キャバシタは、セパレータを介して対向配置された正極及び負極からなる電極素子と、該電極素子に含浸せしめられた非水系電解液とを備える電気化学キャバシタにおいて、該非水系電解液は、非水溶媒中にファンデルワールス体積が0.10~0.125nm³の範囲にある陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻を溶解してなり、該負極は細孔径の最頻値が1.5nm以下の活性炭を用いて構成される分極性電極であることを特徴とする。

【0014】前記陽イオンQ⁺はファンデルワールス体積が0.10~0.125nm³の範囲にあることにより、前記分極性電極を構成する活性炭の細孔内で比較的自由に拡散することができる。前記陽イオンQ⁺のファンデルワールス体積が0.10nm³未満では前記非水溶媒の分子との相互作用が強くなり、大きな溶媒和イオンが生成されるので、前記活性炭の細孔内での前記陽イオンQ⁺の拡散が妨げられる。また、前記陽イオンQ⁺のファンデルワールス体積が0.125nm³を超えると、陽イオンQ⁺自体の大きさにより前記活性炭の細孔内での前記陽イオンQ⁺の拡散が妨げられる。

【0015】前記陽イオンQ⁺のファンデルワールス体積は、陽イオンQ⁺を構成する球形の各原子が所定の結合距離及び結合角で結合し重なり合った模型から、算出することができる。(M. Ue, J. Electrochem. Soc., 141, 3336 (1994))。尚、各原子の球の半径には、A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964)で提案された数値(日本化学会編「化学便覧基礎編II」)を採用、H: 0.120nm, C: 0.170nm, N: 10 0.155nm, P: 0.180nm, As: 0.185nm, Sb: 0.210nm)を使用し、配座については陽イオンQ⁺を含むイオン結晶のX線回折あるいは中性子回折によって測定した値を用いる。また、分子力場計算プログラムとして知られる「MM2計算」によって得た配座を利用してもよい。「MM2計算」によれば、体積を数値積分する際の格子間隔の大きさによって、得られる体積の値が少し異なるので、本発明では格子間隔を0.075nmと一定にした。

【0016】本発明の電気化学キャバシタでは、前記陽イオンQ⁺について規定しているので、前記電極素子を構成する電極のうち、少なくとも負極を前記分極性電極で構成する。負極が前記分極性電極であることにより、前述のように活性炭の細孔内で比較的自由に拡散する陽イオンQ⁺を含む電解液との界面に電気二重層を生成したときに、該電解液側には該陽イオンQ⁺が集まり、該分極性電極はマイナスイオンで荷電されやすくなるので有利である。

【0017】前記負極に用いる分極性電極は、細孔径の最頻値が1.5nm以下の活性炭を用いて構成することにより、前記範囲のファンデルワールス体積を備える陽イオンQ⁺が比較的自由に拡散できる細孔が多くなり、静電容量が大きくなる。前記活性炭の細孔径の最頻値が1.5nmより大きいと、相対的に直徑が1.5nm以下の細孔が少なくなり、活性炭単位体積当たりの静電容量が減少する。

【0018】前記活性炭の細孔径の最頻値は、次のようにして求めることができる。まず、活性炭粉末を適当な溶媒に分散し、透過電子顕微鏡用マイクログリッド貼付メッシュ上に滴下し、大気中で乾燥させることにより作成した観察サンプルを、透過電子顕微鏡(フィリップス社製CM200、球面収差係数Cs=1.2mmの対物レンズ搭載)により、加速電圧200kVで撮影する。このとき、対物絞りを調整してグラファイトの002面より大きな回折角を持つ回折線を除外して結像させることにより、グラファイトの002面の間隔より詳細な情報をカットする。次に、撮影した陰画をフィルムスキャナで読み取り、画像サイズ=512×512画素、256階調のディジタル画像データを得る。次に、得られたディジタル画像データを二次元フーリエ変換し、得られたパワースペクトルを周回積分することにより1次元バ

ワースペクトルを得る。この1次元ワースペクトルは活性炭の凹凸の周期性を抽出したものであり、該活性炭の細孔径分布を反映している。そこで、前述のようにして得られた1次元ワースペクトルをガウス分布で回帰させたときのガウス分布の中心の値を細孔径の最頻値とする。以下、本明細書では、前述の方法により求めた細孔径の最頻値を「透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の最頻値」と記載する。

【0019】本発明の電気化学キャパシタによれば、前記構成とすることにより、非水系電解液と分極性電極との組み合わせを最適化することができ、内部抵抗を低く、静電容量を大きくして、エネルギー密度の高い電気化学キャパシタを得ることができる。

【0020】本発明の電気化学キャパシタにおいて、前記範囲のファンデルワールス体積を備える陽イオン Q^+ としては、 $(C_2H_5)_n(C_2H_5)X^+(X=N, P, As)$ または $(CH_3)_nX^+(X=P, As, Sb)$ で表される有機オニウムイオンを挙げることができる。

【0021】また、前記陽イオン Q^+ と共に電解質塩 $Q^+ A^-$ を形成する前記陰イオン A^- としては、電解質塩 $Q^+ A^-$ を形成したときに、高い耐電圧及び高い電気伝導率が得られることから、 MF_n^- ($M=B, n=4$ 、または $M=P, As, Sb, n=6$) で表されるフッ素錯イオンを用いることが好ましい。

【0022】本発明の電気化学キャパシタに用いる前記電解質塩 $Q^+ A^-$ としては、前記陽イオン Q^+ と前記陰イオン A^- との組み合わせにより得られる塩であれば、どのような塩であっても好ましく用いることができるが、毒性が低く、工業的生産が容易であることから、 $(CH_3)_n(C_2H_5)NBF_4$ であることが特に好ましい。

【0023】本発明の電気化学キャパシタにおいて、前記非水溶媒は、耐電圧及び電気伝導率が高く、使用可能な温度範囲が広いことから、プロピレンカーボネートであることが好ましい。

【0024】また、本発明の電気化学キャパシタに用いる前記非水系電解液は、毒性が低く、工業的生産が容易であり、耐電圧及び電気伝導率が高く、使用可能な温度範囲が広いことから、プロピレンカーボネートに、前記電解質塩 $Q^+ A^-$ として $(CH_3)_n(C_2H_5)NBF_4$ を溶解してなることが好ましい。前記非水系電解液は0.3~3.0モル/リットルの範囲の濃度で使用することができる。前記非水系電解液の濃度が0.3モル/リットルより低いと、該非水系電解液の電気伝導率が低くなるために電気化学キャパシタの内部抵抗が増大し、3.0モル/リットルより高いと低温になったときに塩が析出するとの不都合がある。前記非水系電解液は、0.5~2.0モル/リットルの範囲の濃度で使用することにより、前記不都合を確実に防止することができる。

【0025】本発明の電気化学キャパシタでは、前述の

ように少なくとも負極が前記分極性電極で構成されていればよく、正極はエネルギー容量を重視する場合には金属酸化物、導電性高分子等の非分極性電極を用い、寿命や信頼性を重視する場合には分極性電極を用いるというように使い分けすることができる。そして、前記正極は、さらに製造コストを重視する場合には、安価であることから、活性炭を用いて構成される分極性電極であることが好ましい。

【0026】

10 【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の電気化学キャパシタの一構成例を示す説明的断面図であり、図2は本実施形態の電気化学キャパシタの他の構成例の一部を破断して示す斜視図であり、図3は本実施形態の分極性電極に用いる活性炭の透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の最頻値を示すグラフである。

【0027】図1は、本実施形態の電気化学キャパシタの一例として、コイン型電気二重層キャパシタ1の構成を示す。電気二重層キャパシタ1は、セバレータ2を介して対向配置された正極3と負極4とがアルミニウム製容器5に収容されている。正極3及び負極4には、図示しない電解液が含浸されており、容器5はガスケット6を介してアルミニウム製蓋体7により密封されている。

【0028】電気二重層キャパシタ1において、正極3及び負極4はいずれも活性炭を主成分とし、導電剤及びバインダーと混練して、円板状に成形したものであり、正極3は蓋体7の内面側に、負極4は容器5の内面側に、それぞれ導電性接着剤等により接着されている。これにより、容器5は、その内面側で負極4の集電体となると共に外側を負極4の接続端子として用いることができる。また、蓋体7は、その内面側で正極3の集電体となると共に外側を正極3の接続端子として用いることができる。

【0029】また、本実施形態の電気化学キャパシタは、図2のように、角型の電気二重層キャパシタ11としてもよい。図2の電気二重層キャパシタ11は、セバレータ2を介して対向配置された正極3と負極4とからなる複数の電極素子を束ね、図示しない絶縁部材を介してアルミニウム製の角型容器12に収容したものである。正極3及び負極4には図示しない電解液が含浸されており、角型容器12は、図示しない絶縁部材を介して外部接続端子13a, 13bを備えるアルミニウム製蓋体14により密封したものである。

【0030】正極3及び負極4はいずれも活性炭を主成分とし、導電剤及びバインダーと混練して、シート状に成形したものを図示しない金属箔等の集電体に導電性接着剤等により接着したものである。各正極3及び負極4からは、前記金属箔等の集電体に接続されたリード部材15a, 15bが導出され、リード部材15a, 15b

は同極毎にまとめられて外部接続端子13a, 13bに接続される。

【0031】本実施形態の電気化学キャパシタにおいて、前記電解液は、非水溶媒中にファンデルワールス体積0.10~0.125nm³である陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻を溶解した非水系電解液が用いられる。陽イオンQ⁺は、ファンデルワールス体積が0.10~0.125nm³であることにより、正極3及び負極4の分極性電極を構成する活性炭の細孔内で比較的自由に拡散することができる。

【0032】次に、前記MM2計算により求めた配座を利用し、格子間隔0.075nmで算出した各種有機オニウムイオンのファンデルワールス体積を表1に示す。

【0033】

【表1】

	X			
	N	P	As	Sb
(CH ₃) ₄ X ⁺	0.095	0.104	0.106	0.118
(CH ₃) ₃ (C ₂ H ₅)X ⁺	0.111	0.120	0.122	0.134
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ X ⁺	0.129	0.138	0.140	0.152
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₃ X ⁺	0.146	0.155	0.157	0.169
(C ₂ H ₅) ₄ X ⁺	0.170	0.179	0.181	0.193

【0034】表1から、(CH₃)₃(C₂H₅)X⁺(X=N, P, As)または(CH₃)₂X⁺(X=P, As, Sb)で表される有機オニウムイオンが、陽イオンQ⁺としてのファンデルワールス体積について前記条件を満足することが明らかである。前記有機オニウムイオンのうち、毒性が低く、工業的生産が容易である点から、中心元素がN原子またはP原子である有機オニウムイオンが好ましく、また、溶解度が高く、導電率も比較的高いことから(CH₃)₃(C₂H₅)N⁺が特に好ましい。

【0035】前記陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻の陰イオンA⁻としては、種々の陰イオンを例示することができますが、耐電圧及び電気伝導率が高いことから、超強酸HMF_nの共役塩基であるMF_n⁻(M=B, n=4、またはM=P, As, Sb, n=6)で表されるフッ素錯イオンが好ましい。前記フッ素錯イオンのうち、工業的生産が容易であり、毒性が低い点でBF₄⁻, PF₆⁻がさらに好ましく、加水分解に対する安定性に優れる点でBF₄⁻が特に好ましい。

【0036】また、前記電解質塩Q⁺A⁻を溶解する非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、ヤープチロラクトン、ヤーバレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メ

チル等の鎖状カルボン酸エステル類、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル類、スルホラン、トリメチルホスフェート等の非プロトン性溶媒から選ばれた単独または混合溶媒を挙げることができる。前記溶媒のうち、耐電圧及び電気伝導率が高く、使用可能な温度範囲が広いことから、プロピレンカーボネートを特に好ましく用いることができる。

【0037】前記非水系電解液は0.3~3.0モル/リットルの範囲の濃度で使用することができるが、該非水系電解液の電気伝導率の低下と、低温時の塩の析出とを確実に防止するために、0.5~2.0モル/リットルの範囲の濃度で使用する。

【0038】前記電解液は水分が混入すると耐電圧の低下を惹き起こすので、含水量を200ppm以下、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下、特に好ましくは30ppm以下にする。

【0039】尚、前記電解液は、例えばホウフッ化エチルトリメチルアンモニウム((CH₃)₃(C₂H₅)NBF₄)のような、ファンデルワールス体積が0.10~0.125nm³である陽イオンQ⁺を含む電解質塩Q⁺A⁻を単独で用いてもよいが、例えばホウフッ化テトラエチルアンモニウム((C₂H₅)₄NBF₄)、トリエチルメチルアンモニウム((CH₃)₂(C₂H₅)₃NBF₄)のような、ファンデルワールス体積が0.125nm³よりも大きな陽イオンQ⁺を含む他の電解質塩と混合して用いてもよい。

【0040】活性炭の細孔径は一様ではなく、小さなものから大きなものまで分布しているので、前記のようなファンデルワールス体積が0.125nm³よりも大きな陽イオンQ⁺を含む他の電解質塩と混合して用いることにより、前記活性炭の比較的大径の細孔も静電容量の増大に有效地に利用することができる。

【0041】本実施形態の電気化学キャパシタにおいて、正極3及び負極4に用いられる分極性電極は、前記非水系電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ、適度な電気導電性を有し、さらに電荷が蓄積する電極界面が大きい点から活性炭を主成分とし、導電剤及びバインダーと混練したものを、前記のようにシート状または板状の成形体として用いる。

【0042】前記活性炭は、その細孔内を前記陽イオンQ⁺が自由に拡散できる通路が確保できている限りにおいて、体積当たりの静電容量を高めるために、前記透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められる細孔径の最頻値が小さいことが望ましい。本発明の陽イオンQ⁺が有效地に機能するためには、前記透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められる細孔径の最頻値が1.5nm以下であることが必要であり、より体積当たりの静電容量を高めるために好ましくは1.4nm以下であり、さらに体積当たりの静電容量を高めるために特に好ましくは

1. 3 nm以下である。

【0043】前記活性炭の比表面積は、炭素質種による単位面積当たりの静電容量 (F/m^2)、比表面積が大きくなることに伴う高密度の低下等の理由から一概には言えないが、前記物性を得るために、窒素吸着法による BET法により求めた比表面積が $80 \sim 2500 m^2/g$ であることが好ましく、体積当たりの静電容量を大きくするために前記比表面積が $1000 \sim 2000 m^2/g$ であることが特に好ましい。

【0044】前記細孔径を備える活性炭の製造方法は特に問わないが、一般的には、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油あるいはそれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多様の原料を炭化した後、賦活して製造される。賦活法としては、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガス等と接触反応させるガス賦活法と、炭化された原料に、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、前記薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る薬品賦活法とがある。本実施形態の活性炭は、例えば、易黒鉛性樹脂を炭化し、水酸化カリウムで賦活したもの用いることができる。

【0045】前記活性炭は、前記賦活処理後、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で $500 \sim 2500^\circ C$ 、好ましくは $700 \sim 1500^\circ C$ で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素結晶を発達させて電気伝導性を増加させてもよい。

【0046】前記活性炭は特に形状に限定されず、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等の各種形状のものを、前記のようにシート状または板状に成形して用いる。ただし、粒状で使用する場合には、電極としたときの高密度の向上、内部抵抗の低減の点から、平均粒子径を $30 \mu m$ 以下とすることが好ましい。

【0047】前記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群から選ばれる少なくとも1種の導電剤が用いられるが、少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラックまたはケッテンブラックが好ましい。前記導電剤の前記活性炭に対する配合量は、活性炭の高密度により異なるが、多すぎると活性炭の割合が減って静電容量が低減するので、活性炭の重量の $5 \sim 50$ 重量%とすることが適しており、静電容量を確保するために特に1

0～30重量%とすることが好ましい。

【0048】前記バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、タール、フェノール樹脂のうち1種類以上が用いられる。前記バインダーの前記活性炭に対する配合量は、活性炭の種類と形状によっても異なるが、多すぎると活性炭の割合が減って静電容量が低減し、少なすぎると結着性が低下し所定の強度が得られないことがあるため、活性炭の重量の $0.5 \sim 30$ 重量%とすることが適しており、静電容量を確保するために特に $2 \sim 30$ 重量%とすることが好ましい。

【0049】前記分極性電極は、従来公知の方法により成形することができる。例えば、前記活性炭と、アセチレンブラックとの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加混合した後、プレス成形することにより得ることができる。また、前記活性炭と、ピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダーとを混合、成形した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体を得るようとしてもよい。さらに、活性炭のみを焼結することも可能である。

【0050】本実施形態では、正極3及び負極4に同一の活性炭を用いているが、正極3に使用する活性炭は負極4に使用する活性炭と必ずしも同一である必要はない、負極4の場合と同程度の比表面積を備えるものであればよい。この場合、正極3は負極4の場合と同一の方法により成形することができる。

【0051】また、本実施形態では、正極3及び負極4が共に分極性電極からなる電気二重層キャパシタの場合を例として説明しているが、本発明の電気化学キャパシタはこれに限定されるものではなく、正極3に非分極性電極を用いるシャードキャパシタであってもよい。前記非分極性電極としては、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉛等の金属酸化物、ポリビニールやポリチオフェン等の導電性高分子、あるいは非晶性炭素、結晶性黒鉛等の陰イオンをドーピングすることができる種々の非分極性電極を使用することができる。

【0052】次に、本実施形態の実施例及び比較例を示す。

【0053】

【実施例1】本実施例では、活性炭80重量部に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン10重量部、導電フィラーとしてカーボンブラック10重量部を加えて混練し、加圧成形して、直径20mm、厚さ0.4mmの円板状電極を得た。これを正極3及び負極4として、紙製のセバレータ2を介して対向配置し、図1示のように、アルミニウム製容器5に収容した。

【0054】前記活性炭は、透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の最頻値が 1.24 nm のものを用いた。前記活性炭の透過電子顕微鏡像の画像解

11

析によって求められた細孔径の分布を図3(a)に示す。

【0055】次に、電解液として、濃度1.4モル／リットルのホウフッ化エチルトリメチルアンモニウム($(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$)のプロピレンカーボネート溶液を調製した。ホウフッ化エチルトリメチルアンモニウムのMM2計算により求めたファンデルワールス体積は、表1に示すように 0.111 nm^3 である。前記電解液を、容器5に充填して正極3及び負極4に含浸せしめ、容器5をガスケット6を介してアルミニウム製蓋体7で密封し、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。

【0056】次に、前記電気二重層キャバシタを電流密度 1.6 mA/cm^2 及び 8 mA/cm^2 で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。前記静電容量密度は放電時の総エネルギーから求めた静電容量を正極3及び負極4の合計体積で除して算出した。また、前記抵抗値は放電初期の電圧降下から求めた。本実施例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0057】

【比較例1】本比較例では、電解液として、濃度1.4モル／リットルのホウフッ化トリエチルメチルアンモニウム($(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$)のプロピレンカーボネート溶液を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。ホウフッ化トリエチルメチルアンモニウムのMM2計算により求めたファンデルワールス体積は、表1に示すように 0.146 nm^3 である。

【0058】次に、本比較例の電気二重層キャバシタを実施例1と同一条件で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。本比較例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0059】

【比較例2】本比較例では、電解液として、濃度1.4モル／リットルのホウフッ化ジエチルジメチルアンモニウム($(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$)のプロピレンカーボネート溶液を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。ホウフッ化ジエチルジメチルアンモニウムのMM2計算により求めたファンデルワールス体積は、表1に示すように 0.129 nm^3 である。

12

【0060】次に、本比較例の電気二重層キャバシタを実施例1と同一条件で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。本比較例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0061】

【実施例2】本実施例では、透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の最頻値が 1.08 nm の活性炭を用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。前記活性炭の透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の分布を図3(b)に示す。

【0062】次に、本実施例の電気二重層キャバシタを実施例1と同一条件で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。本実施例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0063】

【比較例3】本比較例では、電解液として、濃度1.4モル／リットルのホウフッ化トリエチルメチルアンモニウム($(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$)のプロピレンカーボネート溶液を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。

【0064】次に、本比較例の電気二重層キャバシタを実施例1と同一条件で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。本比較例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0065】

【比較例4】本比較例では、電解液として、濃度1.4モル／リットルのホウフッ化ジエチルジメチルアンモニウム($(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$)のプロピレンカーボネート溶液を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、図1示の構成を備える電気二重層キャバシタを作成した。

【0066】次に、本比較例の電気二重層キャバシタを実施例1と同一条件で定電流充放電させ、性能の指標として静電容量密度及び抵抗値を測定した。本比較例の電気二重層キャバシタの静電容量密度及び抵抗値を表2に示す。

【0067】

【表2】

		実施例	比較例		実施例	比較例	
		1	1	2	2	3	4
陽イオンのファンデルワールス体積(nm^3)		0.111	0.146	0.129	0.111	0.146	0.129
活性炭の細孔径の最頻値(㎚)		1.24	1.24	1.24	1.08	1.08	1.08
電流密度 1.6 mA/cm^2	静電容量密度(F/ml)	21.9	21.9	21.9	22.9	22.0	22.5
	抵抗値(Ω)	1.97	2.74	3.96	4.52	6.90	8.69
電流密度 8 mA/cm^2	静電容量密度(F/ml)	21.7	21.0	19.0	21.8	20.0	18.7
	抵抗値(Ω)	2.88	3.81	5.35	5.28	7.73	7.87

【0068】表2から明らかなように、抵抗値は、活性炭の細孔径の最頻値及び定電流充放電の条件が同一であれば、各実施例の方が各比較例よりも低い。これは、各実施例の電解質塩の陽イオンのファンデルワールス体積が、比較例の電解質塩の陽イオンよりも小さく、前記活性炭の細孔内での拡散に有利であるためと考えられる。

【0069】また、静電容量密度は、活性炭の細孔径の最頻値及び定電流充放電の条件が同一であれば、各実施例の方が各比較例以上である。特に、細孔径の最頻値が実施例1より小さな活性炭を用いた実施例2では、定電流充放電の電流密度が同一であれば、比較例3、4に比較して静電容量が顕著に増大している。また、実施例1でも、電流密度が 8 mA/cm^2 と大きくなると、比較例1、2に比較して静電容量の増大が顕著になる。

【0070】従って、ファンデルワールス体積が $0.10 \sim 0.125 \text{ nm}^3$ の範囲にある陽イオンを含む電解液を用いる(実施例1、2)ことにより、電気二重層キ*

* ャバシタの抵抗値を減少させ、静電容量を増大させるとの効果が確認された。前記抵抗値を減少させる効果は、特に大電流放電時に有効である。また、ファンデルワールス体積が前記範囲にある陽イオンを含む電解液は、より細孔径の小さな活性炭との組み合わせにおいて、静電容量の増大に特に効果があることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気化学キャバシタの一構成例を示す説明的断面図。

【図2】本発明の電気化学キャバシタの他の構成例の一部を破断して示す斜視図。

【図3】分極性電極に用いる活性炭の透過電子顕微鏡像の画像解析によって求められた細孔径の最頻値を示すグラフ。

【符号の説明】

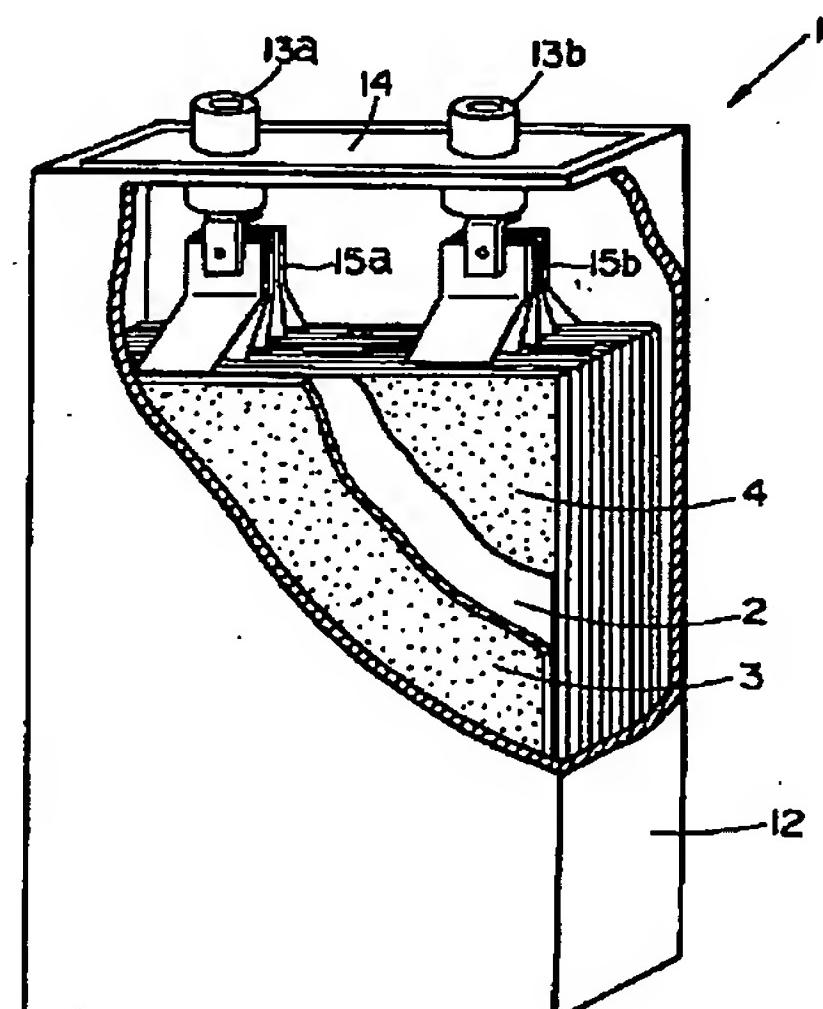
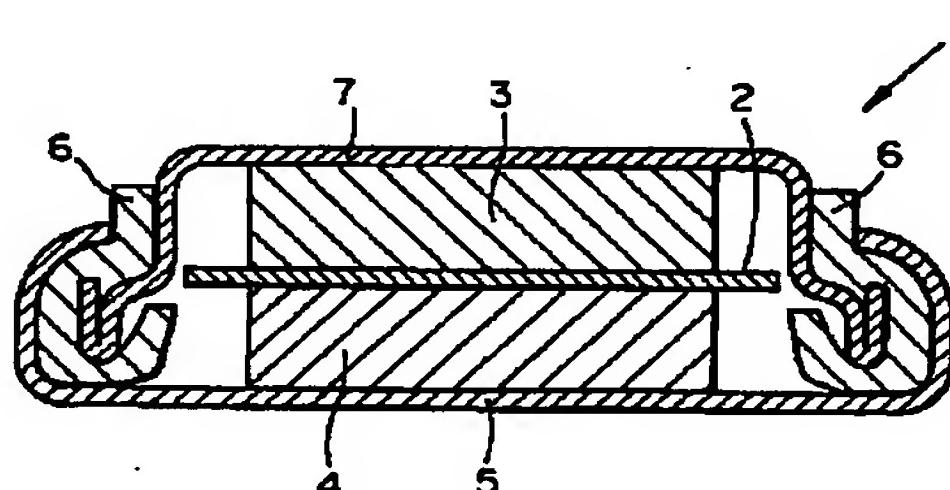
1, 11…電気化学キャバシタ、 2…セパレータ、
3…正極、 4…負極。

【図1】

【図2】

FIG. 1

FIG. 2



【図3】

FIG. 3 (a)

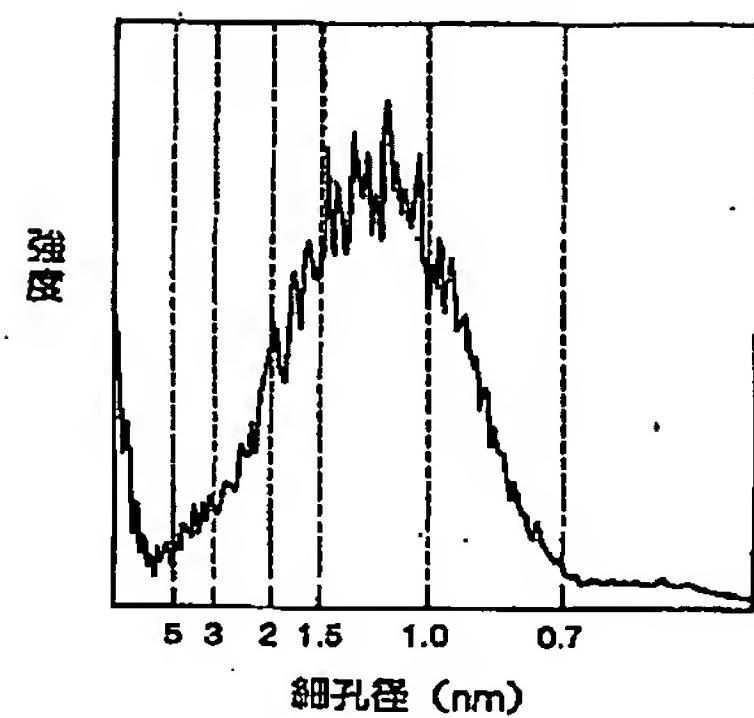
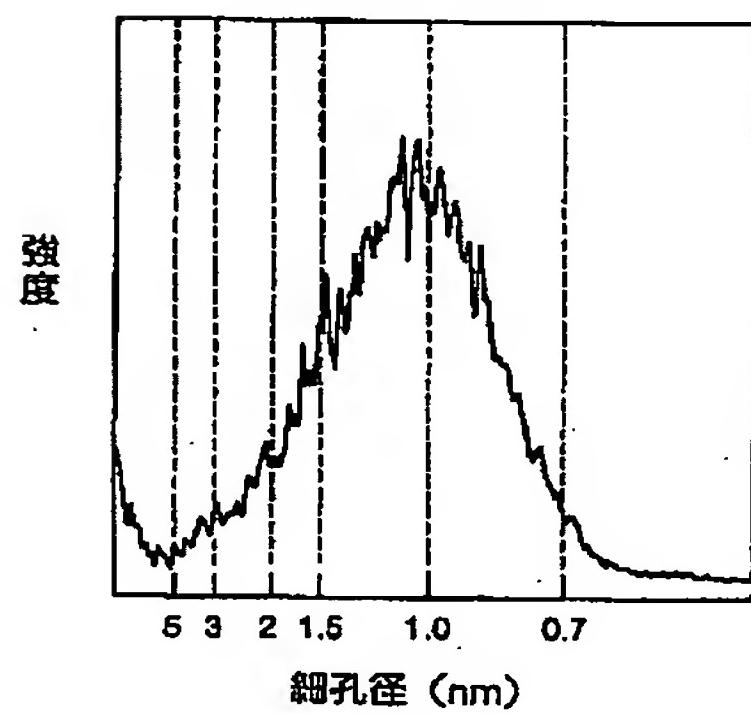


FIG. 3 (b)



フロントページの続き

- | | |
|--|---|
| (72)発明者 野口 実
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内 | (72)発明者 小山 茂樹
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内 |
| (72)発明者 小林 啓人
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内 | (72)発明者 宇恵 誠
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内 |
| (72)発明者 松本 康弘
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内 | (72)発明者 鳥海 明子
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内 |
| (72)発明者 肥後野 貴史
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内 | (72)発明者 大浦 靖
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内 |

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK08 AL08 AM03 BJ03
BJ16 EJ11 HJ02 HJ10